

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



| | | |
|---|---|---|
| (51) 国際特許分類6 C08F 291/02, C08L 51/04, 101/00 | A1 | (11) 国際公開番号 WO99/06457 (43) 国際公開日 1999年2月11日(11.02.99) |
| (21) 国際出願番号 PCT/JP98/03304 (22) 国際出願日 1998年7月24日(24.07.98) (30) 優先権データ 特願平9/203139 1997年7月29日(29.07.97) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 鐘淵化学工業株式会社(KANEKA CORPORATION)[JP/JP] 〒530-8288 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 Osaka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 宮武信雄(MIYATAKE, Nobuo)[JP/JP] 〒676-0026 兵庫県高砂市高砂町沖浜町4-9-24 Hyogo, (JP) 瀧川和徳(TAKIKAWA, Kazunori)[JP/JP] 〒676-0026 兵庫県高砂市高砂町沖浜町4-10-11 Hyogo, (JP) 中森大介(NAKAMORI, Daisuke)[JP/JP] 〒676-0026 兵庫県高砂市高砂町沖浜町4-10-17 Hyogo, (JP) 濱口茂樹(HAMAGUCHI, Shigeki)[JP/JP] 〒665-0013 兵庫県宝塚市宝梅3-1-15 Hyogo, (JP) 細井英機(HOSOI, Hideki)[JP/JP] 〒655-0048 兵庫県神戸市垂水区西舞子8-16-19 Hyogo, (JP) | (74) 代理人 弁理士 朝日奈宗太, 外(ASAHI, Sohta et al.) 〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka, (JP) (81) 指定国 CA, CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書 | |
| (54) Title: GRAFT COPOLYMER PARTICLES AND THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITIONS (54) 発明の名称 グラフト共重合体粒子および熱可塑性樹脂組成物 (57) Abstract Graft copolymer particles prepared by grafting a vinyl monomer onto rubber particles obtained by mixing (A) a silicone rubber latex with (B) an acrylic rubber later and/or a conjugated diene rubber latex at such a ratio as to give a silicone content of 1 to 90 wt.% based on the total amount of the rubber components and subjecting the mixed latex thus obtained to particle aggregation and size increase. The graft copolymer particles serve to modify thermoplastic resins. Thermoplastic resin compositions containing the graft copolymer particles are excellent in impact resistance, weathering resistance, processability, thermal discoloration resistance and appearance of moldings. | | |

(57)要約

(A) シリコーンゴムラテックスと (B) アクリル系
ゴムラテックスおよび (または) 共役ジエン系ゴムラテ
ックスとを、シリコーン含有量が全ゴム成分中の 1 ~
90 重量% になるように混合させて得られた混合ラテッ
クスを凝集共肥大化させることにより得られた共肥大化
ゴムにビニル系単量体がグラフト重合してなるグラフト
共重合体粒子を提供する。かかるグラフト共重合体粒子
を用いて熱可塑性樹脂の改質を行なう。かかるグラフト
共重合体粒子を用いた熱可塑性樹脂組成物は耐衝撃性、
耐候性、加工性、熱変色性、成形外観にすぐれている。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

| | | | | | | | |
|----|--------------|----|-----------|----|----------------|----|------------|
| AL | アルバニア | FI | フィンランド | LK | スリ・ランカ | SI | スロヴェニア |
| AM | アルメニア | FR | フランス | LR | リベリア | SK | スロヴァキア |
| AT | オーストリア | GA | ガボン | LS | レソト | SL | シエラ・レオネ |
| AU | オーストラリア | GB | 英国 | LT | リトアニア | SN | セネガル |
| AZ | アゼルバイジャン | GD | グレナダ | LU | ルクセンブルグ | SZ | スワジランド |
| BA | ボスニア・ヘルツェゴビナ | GE | グルジア | LV | ラトヴィア | TD | チャード |
| BB | バルバドス | GH | ガーナ | MC | モナコ | TG | トーゴ |
| BE | ベルギー | GM | ガンビア | MD | モルドヴァ | TJ | タジキスタン |
| BF | ブルキナ・ファソ | GN | ギニア | MG | マダガスカル | TM | トルクメニスタン |
| BG | ブルガリア | GW | ギニア・ビサウ | MK | マケドニア旧ユーゴスラヴィア | TR | トルコ |
| BJ | ベナン | GR | ギリシャ | | 共和国 | TT | トリニダード・トバゴ |
| BR | ブラジル | HR | クロアチア | ML | マリ | UA | ウクライナ |
| BY | ベラルーシ | HU | ハンガリー | MN | モンゴル | UG | ウガンダ |
| CA | カナダ | ID | インドネシア | MR | モーリタニア | US | 米国 |
| CF | 中央アフリカ | IE | アイルランド | MW | マラウイ | UZ | ウズベキスタン |
| CG | コンゴ | IL | イスラエル | MX | メキシコ | VN | ヴェトナム |
| CH | スイス | IN | インド | NE | ニジェール | YU | ユーゴスラビア |
| CI | コートジボアール | IS | アイスランド | NL | オランダ | ZW | ジンバブエ |
| CM | カメルーン | IT | イタリア | NO | ノルウェー | | |
| CN | 中国 | JP | 日本 | NZ | ニュージーランド | | |
| CU | キューバ | KE | ケニア | PL | ポーランド | | |
| CY | キプロス | KG | キルギスタン | PT | ポルトガル | | |
| CZ | チェコ | KP | 北朝鮮 | RO | ルーマニア | | |
| DE | ドイツ | KR | 韓国 | RU | ロシア | | |
| DK | デンマーク | KZ | カザフスタン | SD | スーダン | | |
| EE | エストニア | LC | セントルシア | SE | スウェーデン | | |
| ES | スペイン | LI | リヒテンシュタイン | SG | シンガポール | | |

明 細 書

グラフト共重合体粒子および熱可塑性樹脂組成物

技術分野

本発明は、シリコーンゴムを含有する共肥大化ゴムを用いたグラフト共重合体粒子および耐衝撃性、耐候性、加工性、耐熱変色性、成形外観にすぐれた熱可塑性樹脂組成物に関する。

背景技術

熱可塑性樹脂にゴム成分を含むグラフト共重合体粒子を配合して耐衝撃性を向上させることは、従来から広く行なわれている。

ゴム成分としては、できるだけガラス転移温度（ T_g ）の低いものを用いることが耐衝撃性を発現させるのに有利であるといわれている。実際、 T_g が -50°C 前後のポリアクリル酸ブチルゴム成分を含むグラフト共重合体を配合した樹脂よりも、 T_g が -80°C 前後と低いポリブタジエン系ゴム成分を含むグラフト共重合体を配合した樹脂、たとえばアクリロニトリル／ブタジエン／スチレン共重合体（ABS樹脂）を配合した方が耐衝撃性にすぐれる。

ゴムの T_g の低さという点では、ポリオルガノシロキサン（以下、シリコーンともいう）ゴム、たとえばポリジメチルシロキサングムは T_g が -120°C 前後であることから、シリコーンゴム成分を含むグラフト共重合体粒子を利用することができればポリブタジエン系ゴム成

分を含むものに比べてさらに高い耐衝撃性を期待することができる。

また、耐候性においてもシリコーンゴムはポリアクリル酸ブチルゴムやポリブタジエン系ゴムに比べてすぐれるため有利になる。

このようなことから、近年、シリコーンゴムやシリコーンゴムを含む複合ゴムからのグラフト共重合体粒子を用いる検討が広く行なわれている。

たとえば、特開平4-100812号公報には、シリコーンゴム成分とポリアルキル（メタ）アクリレートゴム成分とが相互に分離できないように絡み合った構造を有する複合ゴムに、ビニル系単量体をグラフト重合させたグラフト共重合体粒子を用いることが記載されている。

さらに、特開平4-239015号公報には、シリコーンゴム成分と共役ブタジエン系ゴム成分とが相互に分離できないように絡み合った構造を有するという複合ゴムに、ビニル系単量体をグラフト重合させたグラフト共重合体粒子を用いることが記載されている。

しかしながら、前記複合ゴムを含有するグラフト共重合体粒子を耐衝撃性改質剤として用いても、熱可塑性樹脂の耐衝撃性の改良効果は未だ満足のいくものではなく、とくに低温下でより高い耐衝撃性を発現させるための耐衝撃性改質剤の開発が課題であった。また、前記複合ゴムの製造法ではシリコーンゴム含有量の異なるものをいくつかそろえるには長時間を要し、生産性がわるいという課題があった。

発明の開示

T_gが低く、離型性のすぐれるシリコーンゴムラテックスと、アクリル系ゴムラテックスおよび（または）共役ジエン系ゴムラテックスとを混合させて得られるラテックスを凝集共肥大化させて得られる共肥大化ゴム粒子にビニル系単量体をグラフト重合させることにより、新規なシリコーンゴム含有グラフト共重合体粒子を製造できることまた、シリコーンゴム含有量の異なるグラフト共重合体粒子を容易に製造できること、および該グラフト共重合体粒子を熱可塑性樹脂に配合することにより耐衝撃性が極めて良好であるだけでなく、耐候性、加工性、熱変色性、成形外観にもすぐれた熱可塑性樹脂組成物が得られることが見出された。

すなわち、本発明は、

（１）（Ａ）シリコーンゴムラテックスと（Ｂ）アクリル系ゴムラテックスおよび（または）共役ジエン系ゴムラテックスとを、シリコーン含有量が全ゴム成分中の１～９０重量％（以下％という）になるように混合させて得られた混合ラテックスを凝集共肥大化させることにより得られた共肥大化ゴムにビニル系単量体がグラフト重合してなるグラフト共重合体粒子、

（２）共肥大化ゴムが、混合ラテックス１００重量部（以下、部という）（固形分）に対して、不飽和酸単量体１～３０％、（メタ）アクリル酸エステル単量体３５～９９％、およびこれらと共重合可能な他の単量体０～３５％を共重合させて調製した酸基含有共重合体ラテックス０．１～１５部（固形分）を添加して凝集共肥大させて得られたものである前記（１）記載のグラフト共重合体粒子、

(3) シリコーンゴムラテックス (A) が、シリコーンゴムラテックス、シリコーンゴムとアクリル系ゴムとからなる複合ゴムラテックスの少なくとも1種のラテックスである前記 (1) 記載のグラフト共重合体粒子、

(4) ビニル系単量体が、芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体、ハロゲン化ビニル単量体、(メタ)アクリル酸および(メタ)アクリル酸エステル単量体よりなる群から選ばれた少なくとも1種の単量体である前記 (1)、(2) または (3) 記載のグラフト共重合体粒子、

(5) 前記 (1)、(2)、(3) または (4) 記載のグラフト共重合体粒子 1 ~ 150 部と熱可塑性樹脂 100 部とからなる熱可塑性樹脂組成物、および

(6) 前記熱可塑性樹脂が、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-N-フェニルマレイミド共重合体、 α -メチルスチレン-アクリロニトリル共重合体、ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチル-スチレン共重合体、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリエステル、ABS樹脂、AAS樹脂、AES樹脂およびポリフェニレンエーテル-ポリスチレン複合樹脂よりなる群から選ばれた少なくとも1種の樹脂である前記 (5) 記載の熱可塑性樹脂組成物に関する。

発明を実施するための最良の形態

本発明のグラフト共重合体粒子は、シリコーンゴムラテックス (A) とアクリル系ゴムラテックスおよび(ま

たは) 共役ジエン系ゴムラテックス (B) とを混合させて得られた混合ラテックスを凝集共肥大化させることにより得られた共肥大化ゴムに、ビニル系単量体をグラフト重合させたものである。

前記共肥大化ゴムに含まれるシリコーンゴムは、共肥大化ゴム中に離型特性のすぐれたシリコーンゴムを導入してゴム内で界面剥離を起こしやすくするために使用される成分であり、一方、アクリル系ゴムおよび(または)共役ジエン系ゴムはシリコーンゴムとの間に異種ゴム界面を与えるために使用される成分である。

また、前記共肥大化ゴムにグラフト重合せしめられるビニル系単量体は、グラフト共重合体粒子が熱可塑性樹脂と配合された場合に熱可塑性樹脂との相溶性を高め、熱可塑性樹脂中にグラフト共重合体粒子を均一に分散させるために使用される成分である。

近年、熱可塑性樹脂の耐衝撃性の改質に有利なゴム成分は、T_gが低いということだけではなく、衝撃を受けた際にゴム粒子に集中する応力をゴムがボイド化することにより速やかに緩和できるものがよいと考えられてきている。それゆえ、離型性にすぐれたシリコーンゴム粒子を含む凝集共肥大化ゴムは、衝撃を受けた際にゴム粒子に集中する応力をシリコーンゴム粒子の界面剥離にもとづくボイド化により緩和し、すぐれた耐衝撃性を発現すると考えられる。したがって、アクリル系ゴムラテックスおよび(または)共役ジエン系ゴムラテックス (B) のみの凝集肥大で得られるゴム、すなわちアクリル系ゴム粒子の肥大ゴム、共役ジエン系ゴム粒子の肥大ゴムまたはアクリル系ゴム粒子と共役ジエン系ゴム粒子との共

肥大化ゴムを用いただけのグラフト共重合体粒子の場合、高い耐衝撃性を発現するという本発明の特徴は得られない。

本発明におけるシリコーンゴムとは、ゴム弾性を有するポリオルガノシロキサン、すなわち通常のシリコーンゴム、該シリコーンゴムとシリコーンセグメントを含有しない有機ゴム（たとえばアクリルゴム、ブタジエンゴムなど）とを化学結合させた複合ゴム、該シリコーンゴムとシリコーンセグメントを含有しない有機ゴムとを互いに絡み合うようにさせた複合ゴム、さらにシリコーンセグメントを含有する有機ゴムなどである。

本発明に使用される前記シリコーンゴムラテックス（A）とは、シリコーンゴムラテックスのみならず、シリコーンゴムとアクリル系ゴム、共役ジエン系ゴムなどの他のゴムとからなる複合ゴムのラテックスを含む概念であり、衝撃が加わった場合に共肥大化ゴム中に含まれるシリコーンゴムの界面剥離にもとづくボイドが生じ、衝撃の緩和がおこると考えられるものであれば、とくに限定なく使用し得る。これらのうちでは、シリコーンゴムラテックス、シリコーンゴムとアクリル系ゴムとからなる複合ゴムのラテックスが、製造しやすいという点から好ましい。

なお、前記アクリル系ゴムにおけるアクリル系というのは、ゴムを構成する単位中における（メタ）アクリル系単量体単位の割合が50%以上、さらには60%以上であることを示す。共役ジエン系ゴムにおける共役ジエン系というのも同様である。

前記シリコーンゴムラテックス（A）に含まれるシリ

コーンゴム粒子の大きさとしては、平均粒子径 20 ~ 200 nm、さらには 20 ~ 150 nm であるのが後述する共肥大化操作によって共肥大化させやすい点から好ましい。

また、前記シリコーンゴム粒子に含まれる溶剤不溶分量（ゲル含有量：サンプルを室温でトルエンに 24 時間浸漬し、12000 rpm で 1 時間遠心分離したときのトルエン不溶分の重量分率）は 0 ~ 100 % であるが、好ましくは 0 ~ 40 % もしくは 60 ~ 100 % であるのが、衝撃強度の発現の点から好ましい。

さらに、前記シリコーンゴム粒子に含まれるシリコーン成分の割合としては、形成される共肥大化ゴム中のシリコーン含有量が所定の範囲になる限り特別な限定はないが、50 % 以上、さらには 60 % 以上であるのが耐衝撃性の発現の点から好ましい。上限は 100 % である。

前記シリコーンゴムの具体例としては、ジメチルシロキサンゴム、アクリル酸ブチルゴムとジメチルシロキサンゴムとの間に化学結合を有する複合ゴム、アクリル酸ブチルゴムとジメチルシロキサンゴムとが互いに絡み合っている複合ゴム、ブタジエンゴムとジメチルシロキサンゴムとの間に化学結合を有する複合ゴム、ブタジエンゴムとジメチルシロキサンゴムとが互いに絡み合っている複合ゴムなどがあげられる。これらのうちではジメチルシロキサンゴム、アクリル酸ブチルゴムとジメチルシロキサンゴムとからなる複合ゴムが耐候性がよく、かつ製造が容易であるという点から好ましい。

シリコーンゴムラテックス（A）としては、通常、固形分濃度（120℃、1 時間の乾燥後測定）10 ~ 50

%のものが使用され、さらには20～40%のものが後述する肥大化操作で粒子径制御がし易いという点から好ましい。また、pH5～11、さらには6～10のものが好ましい。

シリコーンゴムラテックス(A)は、たとえばオルガノシロキサン、必要に応じて使用される架橋剤、グラフト交叉剤、さらにはこれら以外のオルガノシランなどを公知の方法(たとえば米国特許第2891920号明細書、同第3294725号明細書などに記載の方法など)で重合することにより得られる。

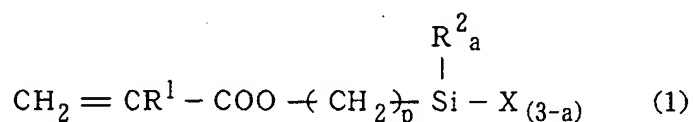
前記オルガノシロキサンは、シリコーンゴム鎖の主骨格を構成する成分であり、直鎖状または環状のものが使用可能である。これらのなかでも乳化重合系への適用可能性および経済性の点から環状オルガノシロキサンが多く用いられている。その具体例としては、たとえば6～12員環の、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、トリメチルトリフェニルシクロトリシロキサン、テトラメチルテトラフェニルシクロテトラシロキサン、オクタフェニルシクロテトラシロキサンなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらのなかでフェニル基を有するものは、(B)成分との親和性を付与して耐衝撃性の発現を調整するのに用いられる。

前記架橋剤は、前記オルガノシロキサンと共重合してシリコーンゴム中に架橋構造を導入してゴム弾性を発現するための成分である。その具体例としては、たとえば

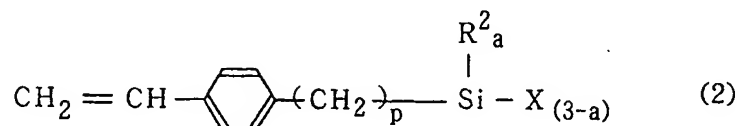
テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、トリエトキシメチルシラン、トリエトキシエチルシラン、ブチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシランなど4官能あるいは3官能のシラン化合物があげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらのなかで炭素数2～8の1価の炭化水素基を有するものは、(B)成分との親和性を付与して耐衝撃性の発現を調整するのに用いられる。

前記グラフト交叉剤は、分子内に重合性不飽和結合またはメルカプト基を有する反応性シラン化合物、分子内に重合性不飽和結合またはメルカプト基を有するオルガノシロキサンなどであり、前記オルガノシロキサンや前記架橋剤などと共重合することにより、共重合体の側鎖および(または)末端に重合性不飽和結合またはメルカプト基を導入するための成分である。前記重合性不飽和結合またはメルカプト基は本発明で用いられる共肥大化ゴムにグラフト共重合させるビニル系単量体のグラフト活性点になる。また、前記重合性不飽和結合またはメルカプト基はラジカル重合開始剤を用いてラジカル反応させた場合架橋点にもなる。なお、ラジカル反応によって架橋させた場合でも、一部はグラフト活性点として残るのでグラフトは可能である。

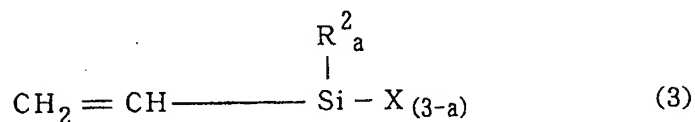
前記分子内に重合性不飽和結合を有する反応性シラン化合物の具体例としては、たとえば一般式(1)：



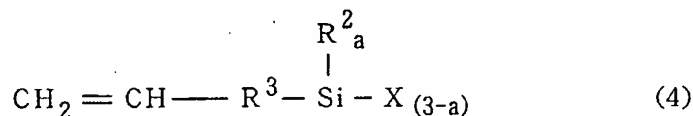
(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基、 R^2 は炭素数1～6の1価の炭化水素基、 X は炭素数1～6のアルコキシ基、 a は0、1または2、 p は1～6の整数を示す)で表わされる反応性シラン化合物、一般式(2)：



(式中、 R^2 、 X 、 a 、 p は一般式(1)と同じである)で表わされる反応性シラン化合物、一般式(3)：



(式中、 R^2 、 X 、 a は一般式(1)と同じである)で表わされる反応性シラン化合物、一般式(4)：



(式中、 R^2 、 X 、 a は一般式(1)と同じであり、 R^3 は炭素数1～6の2価の炭化水素基を示す)で表わされる反応性シラン化合物などがあげられる。

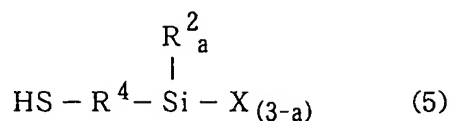
一般式(1)～(4)の R^2 の具体例としては、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基などの炭素数1～6のアルキル基、フェニル基などがあげられ、 X の具体例としては、たとえばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などの炭素数1～6のアルコキシ基などがあげられる。また、一般式(4)の R^3 の具体例としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基などの炭素数1～6の

アルキレン基などがあげられる。

一般式(1)で表わされる反応性シラン化合物の具体例としては、たとえば β -メタクリロイルオキシエチルジメトキシメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルジメチルメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルジエトキシメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリプロポキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルジプロポキシメチルシランなどがあげられる。一般式(2)で表わされる反応性シラン化合物の具体例としては、たとえばp-ビニルフェニルジメトキシメチルシラン、p-ビニルフェニルトリメトキシシラン、p-ビニルフェニルトリエトキシシラン、p-ビニルフェニルジエトキシメチルシランなどがあげられる。一般式(3)で表わされる反応性シラン化合物の具体例としては、たとえばビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなどがあげられる。一般式(4)で表わされる反応性シラン化合物の具体例としては、たとえばアリルメチルジメトキシシラン、アリルメチルジエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシランなどがあげられる。これらのなかでは一般式(1)、一般式(2)で表わされる単量体が経済性および反応性の点から好ましく用いられる。

一方、分子内にメルカプト基を有する反応性シラン化

化合物の具体例としては、一般式（５）：



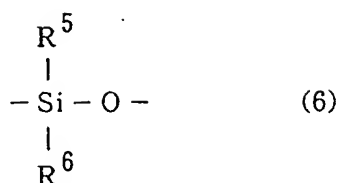
（式中、 R^2 、 a 、 X は前記に同じであり、 R^4 は炭素数 1～18 のアルキレン基などの 2 価の有機基を示す）で表わされる反応性シラン化合物などがあげられる。前記アルキレン基の具体例としては、たとえばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基などがあげられる。

一般式（５）で表わされる反応性シラン化合物の具体例としては、たとえばメルカプトプロピルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルジメトキシメチルシランなどがあげられる。

また、それら以外に、分子内に不飽和結合またはメルカプト基を有する環状シロキサン、たとえばテトラビニルテトラメチルシクロテトラシロキサン、テトラメタクリロイルオキシプロピルテトラメチルシクロテトラシロキサン、テトラメルカプトプロピルテトラメチルシクロテトラシロキサンなどもグラフト交叉剤として使用し得る。

なお、反応性シラン化合物がトリアルコキシシラン型であるものは、グラフト交叉剤兼架橋剤として使用し得る。

前記架橋剤、前記グラフト交叉剤以外のオルガノシランは、（Ｂ）成分との親和性を付与するためのものであり、一般式（６）：



(式中、 R^5 、 R^6 はメチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基などの炭素数1～10の1価の炭化水素基であり、 R^5 、 R^6 は同時にメチル基にならないければ、同じでもよく異なってもよい)で表わされる構造単位を有するものがあげられる。一般式(6)の構造単位を有するオルガノシランの具体例としては、たとえばメチルブチルジメトキシシラン、ジブチルジメトキシシラン、メチルオクチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシランなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。なお、オルガノシロキサン、前記架橋剤、前記グラフト交叉剤として、一般式(6)の構造単位を有するものを使用した場合には、該オルガノシランは用いなくてもよい。

これらのオルガノシロキサン、架橋剤、グラフト交叉剤およびその他のオルガノシランの使用割合は、通常シリコーンゴムラテックス(A)のシリコーンゴム成分中オルガノシロキサン70～99.9%、さらには85～99.5%、架橋剤0～10%、さらには0～5%、グラフト交叉剤0～10%、さらには0.3～5%、その他のオルガノシラン0～10%、さらには0～5%であり、これらの合計が100%になるように使用される。なお、架橋剤、グラフト交叉剤は同時に0%になること

はなく、いずれかは0.1%以上使用するのが好ましい。
前記オルガノシロキサン単位の割合があまりにも少ない場合は、ゴムとしての性質に欠け、耐衝撃性の発現効果が低くなり、また、あまりにも多い場合は、架橋剤、グラフト交叉剤およびその他のオルガノシランの量が少なくなりすぎて、これらを使用する効果が発現されにくくなる傾向にある。また、前記架橋剤あるいは前記グラフト交叉剤の単位の割合があまりにも少ない場合には、耐衝撃性の発現効果が低くなり、また、あまりにも多い場合にもゴムとしての性質に欠け、耐衝撃性の発現効果が低くなる傾向にある。なお、その他のオルガノシランは、任意成分であり、(B)成分との親和性を付与して耐衝撃性の発現効果を調整することができるが、コストアップにつながるので、コスト、物性バランスを考えて使用するのが好ましい。

前記シリコーンゴムラテックスは、たとえばオルガノシロキサン、必要に応じて用いられる架橋剤およびグラフト交叉剤、さらにはこれら以外のオルガノシランとの混合物を乳化剤の存在下で機械的剪断により水中に乳化分散して酸性状態で重合する方法により製造される。この場合、機械的剪断により数 μm 以上の乳化液滴を調製した場合、重合後に得られるシリコーンゴムの平均粒子径は使用する乳化剤の量により20~400nmの範囲で制御することができる。また、機械的剪断により200~500nmの乳化液滴を調製した場合、重合後に得られるシリコーンゴムの粒子径は液滴粒子径と同程度のものが得られる。平均粒子径が200nmをこえるシリコーンゴムは後述する共肥大化操作によって共肥大化さ

せにくいことから、本発明では後者の方法は好ましくない。

また、平均粒子径が100nm以下のシリコーンゴムを製造する場合、多段階で重合することが好ましい。たとえばオルガノシロキサン、必要に応じて用いられる架橋剤およびグラフト交叉剤、さらにはこれら以外のオルガノシランとの混合溶液、水および乳化剤を機械的剪断により乳化して得られた、数 μ m以上の乳化液滴からなるエマルジョンの1~50%を先に酸性状態で乳化重合し、得られたシリコーンゴム存在下で残りのエマルジョンを追加して重合する。このようにして得られたシリコーンゴムは平均粒子径が100nm以下でかつ粒子径分布の標準偏差が50以下である。

前記数 μ m以上の乳化液滴は、ホモミキサーなど高速攪拌機を使用することにより調製することができ、200~500nmの乳化液滴は、高圧ホモジナイザーや超音波分散機などの特殊な分散機を使用することにより調製することができる。

また、これらの方法で使用される乳化剤は、酸性領域でも乳化剤として活性を失わないものであり、かかる乳化剤の例としては、たとえばアルキルベンゼンスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルスルホン酸、アルキルスルホン酸ナトリウム、(ジ)アルキルスルホコハク酸ナトリウム、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテルスルホン酸ナトリウム、アルキル硫酸ナトリウムなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

酸性状態は、系に硫酸や塩酸などの無機酸やアルキル

ベンゼンスルホン酸、アルキルスルホン酸、トリフルオロ酢酸などの有機酸を添加してpHを1.0～3.0にするのが好ましい。

シリコーンゴムラテックスを製造する際の重合温度は60～120℃、さらには70～100℃であるのが、重合速度が適度である点から好ましい。

かくしてシリコーンゴムラテックスが得られるが、酸性状態下では、シリコーンゴムの骨格を形成しているSi-O-Si結合は切断と生成の平衡状態にあり、この平衡は温度によって変化するので、シリコーンゴム鎖の安定化のために、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウムなどのアルカリ水溶液の添加により中和することが好ましい。さらには、該平衡は、低温になるほど生成側により、高分子量または高架橋度のものが生成しやすくなるので、高分子量または高架橋度のものを得るためには、シリコーンゴムラテックスを製造する際の重合を60℃以上で行なったあと室温程度に冷却して5～100時間程度保持してから中和することが好ましい。

シリコーンゴムとアクリル系ゴムとをゴム成分として含む複合ゴムラテックスとしては、たとえば前記のシリコーンゴムラテックスの存在下に、後述するアクリル系ゴムラテックスの製造に使用する単量体混合物をシード重合することにより得られる複合ゴムラテックス、逆に、後述するアクリル系ゴムラテックスの存在下に前記シリコーンゴムラテックスを製造するのに用いられる成分をそのままの状態、またはエマルジョンにして追加して重合することにより得られる複合ゴムラテックスがあげ

られる。

前記アクリル系ゴムラテックスの製造に使用する単量体混合物およびアクリル系ゴムラテックスの詳細については、後述しているので詳細な説明は省略する。

シリコーンゴムとアクリル系ゴムとをゴム成分として含む複合ゴムラテックスの製法には、とくに限定はないが、たとえば公知のシード乳化重合法が好ましく用いられる。シードとなる成分はアクリル系ゴムラテックス、シリコーンゴムラテックスのどちらでもよいが、得られるラテックスの粒子径制御がしやすい、狭い粒子径分布を与えるなどの点から、アクリル系ゴムラテックスをシードとして、前記オルガノシロキサン、架橋剤などの混合物をそのまま、またはエマルジョンにして追加するのが好ましい。

さらに、アクリル系ゴム中に反応性シリル基が導入されており、オルガノシロキサンなどの重合時にアクリル系ゴムとシリコーンゴムとの間に化学結合が生じてアクリル系ゴムとシリコーンゴムとがよく混和した複合ゴムを得る場合には、耐衝撃性の発現に有利になる点から、アクリル系ゴムラテックスを調製する際に、前記グラフト交叉剤のような重合性不飽和結合を有する反応性シラン化合物を共重合させておくのが好ましい。

シリコーンゴムと共役ジエン系ゴムとをゴム成分として含む複合ゴムラテックスの場合、前記シリコーンゴムとアクリル系ゴムとをゴム成分として含む複合ゴムラテックスにおけるアクリル系ゴムラテックスの製造に使用する単量体混合物やアクリル系ゴムラテックスを、共役ジエン系ゴムラテックスの製造に使用する単量体混合物

や共役ジエン系ゴムラテックスにおきかえて複合ゴムラテックスを製造すればよい。

本発明に使用されるアクリル系ゴムラテックスおよび（または）共役ジエン系ゴムラテックス（B）とは、前述のごとく、（メタ）アクリル系単量体単位を50%以上含有するゴムラテックスおよび（または）共役ジエン系単量体単位を50%以上含有するゴムラテックスのことであり、ゴムとしての性質を有するものであればとくに限定なく使用し得る。

アクリル系ゴムラテックスおよび（または）共役ジエン系ゴムラテックス（B）に含まれるゴム粒子の大きさとしては、平均粒子径20～200nm、さらには20～150nmであるのが、後述する共肥大化操作によって共肥大化させやすい点から好ましい。

また、アクリル系ゴムラテックスおよび（または）共役ジエン系ゴムラテックス（B）中のゴム粒子に含まれる溶剤不溶分量（ゲル含有量：サンプルを室温でトルエンに24時間浸漬し、12000rpmで1時間遠心分離したときのトルエン不溶分の重量分率）は、70%以上、さらには80%以上であるのが、衝撃強度の発現の点から好ましい。上限は100%である。

前記アクリル系ゴムの具体例としては、たとえばアクリル酸ブチル重合体ゴム、アクリル酸ブチルー（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル共重合体ゴム、アクリル酸ブチルーブタジエン共重合体ゴム、アクリル酸ブチルースチレン共重合体ゴムなど、前記共役ジエン系ゴムの具体例としては、たとえばブタジエン重合体ゴム、アクリロニトリルーブタジエン共重合体ゴム、スチレンーブ

タジエン共重合体ゴムなどがあげられる。これらは単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。なお、ここでいう共重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体およびグラフト共重合体を含み、さらにはこれらが組み合わさったものでもよい。

アクリル系ゴムラテックスおよび（または）共役ジエン系ゴムラテックス（B）としては、通常、固形分（120℃、1時間の乾燥後、測定）濃度10～50%のものが使用され、20～40%のものが後述する肥大化操作で、粒子径が制御し易いという点から好ましい。また、pH5～11、さらには6～10のものが好ましい。

（B）成分として使用されるアクリル系ゴムラテックスは、（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体、分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体およびその他の共重合可能な単量体などの単量体混合物をラジカル重合開始剤および要すれば連鎖移動剤も用いて通常の乳化重合法（たとえば特開昭50-88169号公報や特開昭61-141746号公報に記載された方法など）によって重合させることにより得ることができる。

前記（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体とはアクリル系ゴムの主骨格を形成する成分である。その具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどの炭素数1～12のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリルなどの炭素数4～12のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエス

テルがあげられる。これらの単量体は単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。これらのなかでは、得られる重合体のガラス転移温度の低さおよび経済性の点から、アクリル酸ブチルを40～100%、さらには60～100%含むものが好ましく、また、のこりの共重合成分としては、たとえばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどがあげられる。

前記分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体は、アクリル系ゴム粒子に架橋構造を導入し、ネットワーク構造を形成してゴム弾性を発現させるとともに、得られる共肥大化ゴムにグラフト重合するビニル系単量体とのグラフト活性点を提供するために使用される成分である。その具体例としては、フタル酸ジアリル、シアヌル酸トリアリル、イソシアヌル酸トリアリル、メタクリル酸アリル、エチレングリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼンなどがあげられる。これらは単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。これらのなかでは架橋効率およびグラフト効率がよいという点からメタクリル酸アリル、シアヌル酸トリアリル、イソシアヌル酸トリアリルが好ましい。

前記その他の共重合可能な単量体は、得られるアクリル系ゴムの屈折率や、シリコンゴムとの親和性などを調整するための単量体である。その具体例としては、たとえばメタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ベンジルなどのメタクリル酸エステル単量体、スチレン、 α -メチルスチレンな

どの芳香族ビニル単量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル単量体、 γ -メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、トリメチルビニルシランなどのケイ素含有ビニル単量体などがあげられる。これらは単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

前記アクリル系ゴムラテックスを製造する場合の好ましい単量体の使用割合は、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体が66.5～99.9%、さらには85～99.9%、分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体が0.1～10%、さらには0.1～5%およびその他の共重合可能な単量体が0～20%、さらには0～10%であり、これらの合計が100%となるように使用される。前記(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体の使用割合が少なすぎる場合には、ゴムとしての性質に欠け、耐衝撃性の発現効果が低下することとなり、多すぎる場合には、分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体の割合が少なくなりすぎ、用いた効果が充分得られなくなる傾向が生じる。また、分子内に重合性不飽和結合を2つ以上含む多官能性単量体の使用割合が少なすぎる場合には、架橋密度が低すぎて耐衝撃性の発現効果が低下し、多すぎる場合には逆に架橋密度が高くなりすぎてやはり耐衝撃性が低下する傾向が生じる。なお、その他の共重合可能な単量体は、屈折率や耐衝撃性の調整などのために使用される成分であるが、使用することによる効果を得るためには0.1%以上使用するのが好ましい。

一方、(B)成分として使用される共役ジエン系ゴムラテックスは、共役ジエンとその他の共重合可能な単量体とをラジカル重合開始剤および要すれば連鎖移動剤も用いて通常の乳化重合法によって重合することにより得ることができる。

前記共役ジエンは共役ジエン系ゴムの主骨格を形成する成分である。その具体例としては、1,3-ブタジエン、イソプレン、クロロプレンなどがあげられる。これらは単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。これらのなかでは、1,3-ブタジエンが、ゴムとなった場合T_gが低いという点で好ましい。

また、前記その他の共重合可能な単量体は屈折率や他のゴム成分との親和性の調整のために使用される成分である。その具体例としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル単量体やスチレン、 α -メチルスチレン、パラメチルスチレンなどの芳香族ビニル単量体などがあげられる。これらは単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。

前記共役ジエン系ゴムラテックスを製造する場合の好ましい単量体の使用割合は、共役ジエン50%以上、さらには60%以上で100%以下、その他の共重合可能な単量体50%以下、さらには40%以下で0%以上である。前記共役ジエンの使用割合が少なすぎる場合にはゴムとしての性質に欠け、耐衝撃性の発現効果が低くなる。なお、前記その他の共重合可能な単量体は任意成分であるため使用しなくてもよいが、これらは屈折率の調整や熱可塑性樹脂との親和性の調整のために使用する成分であるため、使用する目的を達成するためには0.1

%以上使用するのが好ましい。

前記アクリル系ゴムラテックスおよび前記共役ジエン系ゴムラテックスの乳化重合で使用され得る、前記ラジカル重合開始剤や、要すれば使用される連鎖移動剤は、通常ラジカル重合で用いられるものであればとくに限定されない。

ラジカル重合開始剤の具体例としては、クメンハイドロパーオキサイド、tert-ブチルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、tert-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイドなどの有機過酸化物、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの無機過酸化物、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリルなどのアゾ化合物などがあげられる。このうち、反応性の高さから有機過酸化物または無機過酸化物がとくに好ましい。

前記有機過酸化物または無機過酸化物を用いる場合、硫酸第一鉄／グルコース／ピロリン酸ナトリウム、硫酸第一鉄／デキストロース／ピロリン酸ナトリウム、または硫酸第一鉄／ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート／エチレンジアミン酢酸塩など混合物を還元剤として併用することができる。還元剤の併用は、重合温度を低くできることからとくに好ましい。

これらのラジカル重合開始剤の使用量は、用いられる単量体混合物100部に対して、通常、0.005～10部、好ましくは0.01～5部であり、さらに好ましくは0.02～2部である。

ラジカル重合開始剤の量が多すぎても少ない場合、重合速度が低くなり、生産効率が悪くなる傾向にあり、また、多すぎても多い場合には、得られるアクリル系ゴムあるいは共役ジエン系ゴムの分子量が低下し、耐衝撃性が低くなる傾向にある。

連鎖移動剤の具体例としては、t-ブチルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、n-テトラデシルメルカプタン、n-ヘキシルメルカプタンなどがあげられる。

連鎖移動剤は任意成分であるが、使用する場合の使用量は、耐衝撃性の発現の点から単量体混合物100部に対して0.001～5部であることが好ましい。

また前記乳化重合を行なう際に用いられる乳化剤は、前記シリコンゴムラテックス(A)の製造の際に使用され得る乳化剤のほか、オレイン酸カリウム、オレイン酸ナトリウム、ロジン酸カリウム、ロジン酸ナトリウム、パルミチン酸カリウム、パルミチン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウムなどの脂肪酸金属塩を使用できる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

シリコンゴムラテックス(A)とアクリル系ゴムラテックスおよび(または)共役ジエン系ゴムラテックス(B)とを混合させて混合ラテックスにする際の割合は、本発明の熱可塑性樹脂に高い耐衝撃性を与えるという効果が得られる範囲である、シリコン含有量が全ゴム成分中の1～90%、好ましくは5～60%、より好ましくは10～50%である。全ゴム成分中のシリコン含有量が少なすぎる場合、または多すぎる場合には、いず

れも共肥大化による効果が充分得られず、熱可塑性樹脂の耐衝撃性の向上が充分でなくなる。

前記混合ラテックスの固形分濃度としては10～50%、さらには20～40%であるのが凝集共肥大化の容易さの点から好ましい。

前記混合ラテックスを凝集共肥大化させることにより得られる共肥大化ゴムは、平均粒子径が150nm以上、さらには200nm以上であり、また1200nm以下、さらには1000nm以下のものが耐衝撃性の発現の点から好ましい。このような平均粒子径の共肥大化ゴムには、シリコーンゴムラテックス(A)中のシリコーンゴム粒子ならびにアクリル系ゴムラテックスおよび(または)共役ジエン系ゴムラテックス(B)中のアクリル系ゴム粒子および(または)共役ジエン系ゴム粒子のそれぞれの粒子が多数集まってくっつきあった状態で含まれている。この結果、得られるグラフト共重合体粒子を熱可塑性樹脂に配合して成形体を製造すると、衝撃を受けた際にゴム粒子に集中する応力によりゴムのポイド化がおこりやすくなり、応力が緩和されやすくなると考えられる。

前記混合ラテックスの凝集共肥大化は、たとえば、混合ラテックスに、硫酸ナトリウムなどの無機塩、塩酸などの無機酸、不飽和酸単量体と(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体などとの共重合によって得られる酸基含有共重合体ラテックスなどを添加するなどの一般的な方法により行なえばよい。酸基含有共重合体ラテックスを混合ラテックス100部(固形分)に対して0.1～1.5部(固形分)、さらには0.2～1.0部(固形分)

を添加して凝集肥大させることが、凝集肥大後の凝塊物が少なくなる点から好ましい。

前記酸基含有共重合体ラテックスの添加量が少なすぎる場合には、実質的に凝集肥大が起こりにくくなる傾向が生じる。酸基含有共重合体ラテックスの添加量を多くするにしたがい共肥大化ゴムの平均粒子径は次第に小さくなるが、添加量が15部をこえると、耐衝撃性の低下など好ましくない現象が生じやすくなる。

前記酸基含有共重合体ラテックスは、不飽和酸単量体1～30%、さらには1～25%、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体35～99%、さらには50～99%、およびこれらと共重合可能なその他の単量体0～35%、さらには0～25%とを、前記アクリル系ゴムラテックスまたは前記共役ジエン系ゴムラテックスの製造に使用され得るラジカル重合開始剤および要すれば連鎖移動剤も用いて、通常の乳化重合法(たとえば特開昭50-25655号公報、特開平8-12703号公報、特開平8-12704号公報に記載された方法など)によって共重合することにより製造することができる。

前記不飽和酸単量体の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、イタコン酸モノエステル、マレイン酸、マレイン酸モノエステル、クロトン酸、フマル酸、ケイヒ酸、ソルビン酸などがあげられる。これらは単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。

また、前記(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体の具体例としては、前記アクリル系ゴムラテックスの製造に用いられる(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体と同じものがあげられ、さらに、メタクリル酸メ

チル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピルのような炭素数1～3のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステル単量体があげられる。これらの単量体は単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。とくに、アクリル酸アルキルエステルとメタクリル酸アルキルエステルの併用は、肥大速度を適度にすることから好ましい。両者の望ましい重量比（アクリル酸アルキルエステル／メタクリル酸アルキルエステル）は、5／95以上、好ましくは10／90以上、また50／50以下、好ましくは45／55以下である。

さらに、前記共重合可能なその他の単量体の具体例としては、たとえばスチレン、 α -メチルスチレン、パラメチルスチレンなどの芳香族ビニル単量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル単量体、フタル酸ジアリル、シアヌル酸トリアリル、イソシアヌル酸トリアリル、メタクリル酸アリル、エチレングリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼンなどの分子内に2つ以上の重合性不飽和結合を有する単量体などがあげられる。これらの単量体は単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。

前記酸基含有共重合体ラテックスに含まれる酸基含有共重合体中の不飽和酸単量体単位の割合が少なすぎる場合には、混合ラテックスを凝集共肥大化させる能力が実質的になくなる傾向にあり、多すぎる場合には、酸基含有共重合体ラテックスの重合は不可能ではないが、凝塊物の生成や重合中にラテックスの増粘が起こるなどするため、工業的な生産に適さなくなる傾向にある。また、前記（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体単位の

割合が少なすぎる場合もまた、多すぎる場合もいずれも肥大能が低下し未凝集粒子が増加する。さらに、前記共重合可能なその他の単量体単位の割合が多すぎる場合には、凝集共肥大化能力が低下して、未凝集粒子が増加する傾向が生じる。とくに、分子内に2つ以上の重合性不飽和結合を有する単量体の場合には、0～3%の範囲で使用されるべきであり、それをこえた場合、凝集共肥大化能力が大幅に低下してしまう。

前記酸基含有共重合体ラテックスを製造する場合、酸基含有共重合体ラテックスを得るために用いられる単量体を1段階で重合させるのではなく、2段階に分けて重合させることが好ましい。たとえば、酸基含有共重合体ラテックスを得るために用いられる単量体の全量の好ましくは、5～40%、さらに好ましくは8～35%を用い、1段目の重合で、T_gが好ましくは-95～40℃、より好ましくは-80～30℃、最も好ましくは-70℃～20℃の低いT_gを有する共重合体を得たのち、酸基含有共重合体ラテックスを得るために用いられる単量体の全量の残部、すなわち好ましくは60～95%、より好ましくは65～92%を、得られた共重合体に添加し、2段目の重合を行なうことによって、T_gが好ましくは-20℃～80℃、より好ましくは-10～70℃、最も好ましくは25～60℃の高いT_gを有する共重合体を得る。

かかる製造方法は、酸基含有共重合体ラテックス製造時に凝塊物の発生量が少なく、また肥大特性にすぐれた酸基含有共重合体ラテックスが得られるという利点がある。

前記酸基含有共重合体ラテックスは、平均粒子径 30 ~ 1200 nm、固形分濃度 10 ~ 40 %、また pH 1.5 ~ 6 のものが好ましい。

前記共肥大化に使用される酸基含有共重合体ラテックスは単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。共肥大化能力の異なる酸基含有共重合体ラテックスを2種以上使用して、二山分布や幅広い粒子径分布を有する共肥大化ゴムラテックスを得ることも可能である。共肥大化の処理温度は20 ~ 90℃、さらには40 ~ 70℃が好ましい。

前記酸基含有共重合体ラテックスは、ゴムラテックスの温度が肥大処理温度に到達したのちに、添加することもできるし、40℃以下の温度でゴムラテックスに添加し、攪拌しながら40 ~ 90℃まで昇温して凝集共肥大化処理することもできる。また、逆に、酸基含有共重合体ラテックスをあらかじめ仕込んだ容器に、共肥大化させるゴムラテックスをあとから供給してもよい。

前記凝集共肥大化処理に際して、酸基含有共重合体ラテックスのほかに無機塩を混合ラテックス100部（固形分）に対して0.01 ~ 5部併用してもよい。無機塩を添加することにより肥大効果を向上させることができる。

前記無機塩としては、塩化ナトリウムや硫酸ナトリウムのようなアルカリ金属塩、カリウムみょうばんのような酸素酸塩が用いられる。これらは単独で使用してもよく、2種以上組み合わせ使用してもよい。凝集共肥大化処理時のpHは7以上にするのが好ましく、pH 7未満では凝集共肥大化が起こりにくい。肥大化速度をあげ

るためには、pHは9以上に調整するのが好ましい。
pH調整には水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムなどの化合物の1種または2種以上を適量加えてやればよい。

凝集共肥大化処理に供せられるラテックスの濃度も重要な因子である。ゴム濃度を調整することで共肥大化ゴムの粒子径を制御することが可能である。共肥大化するのに使用する酸基含有共重合体ラテックスの組成により、得られる共肥大化ゴムラテックスの粒子径分布は異なるが、ゴム濃度を低くすることで共肥大化ゴムの粒子径は小さくなる傾向にある。

また、凝集共肥大化処理時に乳化剤を添加し、ゴムラテックス粒子の表面被覆率を変化させ、得られる共肥大化ゴムラテックスの粒子径を変化させることも可能である。すなわち、乳化剤を添加して表面の乳化剤被覆率を高くすることで共肥大化ゴムの粒子径を乳化剤無添加の場合に比べて小さくすることができる。

前記のプロセスで得られた共肥大化ゴムラテックスにビニル系単量体をグラフト重合させることにより、本発明のグラフト共重合体粒子が製造される。

前記ビニル系単量体は、得られるグラフト共重合体粒子とブレンドする熱可塑性樹脂との相溶性を高め、熱可塑性樹脂中にグラフト共重合体粒子を均一分散させるために使用されるものである。

前記グラフト共重合体粒子は、シリコーンゴムラテックス(A)中のシリコーンゴム粒子と、アクリル系ゴムラテックスおよび(または)共役ジエン系ゴムラテックス(B)中のアクリル系ゴム粒子および(または)共役

ジエン系ゴム粒子とが凝集共肥大化したゴム粒子にビニル系単量体がグラフトした構造のものであり、その平均粒子径としては160nm以上、さらには200nm以上のものが好ましく、また1300nm以下、さらには1000nm以下のものが好ましい。平均粒子径が160nm未満の場合および1300nmをこえる場合は、いずれも耐衝撃性が低下する傾向にある。グラフト共重合体の溶剤不溶分量は、70%以上が好ましく、さらには80%以上が好ましい。溶剤不溶分量が70%未満の場合、耐衝撃性が低下する傾向にある。

前記ビニル系単量体の具体例としては、たとえばスチレン、 α -メチルスチレン、パラメチルスチレンのような芳香族ビニル単量体、アクリロニトリルやメタクリロニトリルのようなシアン化ビニル単量体、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデンのようなハロゲン化ビニル単量体、メタクリル酸単量体、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸ヒドロキシエチルなどのメタクリル酸エステル単量体、アクリル酸単量体、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸ヒドロキシエチルなどのアクリル酸エステル単量体などがあげられる。これらは単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

前記ビニル系単量体は、共肥大化ゴムラテックス（固形分）5～95部、さらには10～90部との合計量が100部になるように95～5部、さらには90～10部使用するのが好ましい。前記ビニル系単量体の使用量が多すぎる場合には、ゴム成分の含有量が少なくなりす

ぎて十分な耐衝撃性が発現されなくなる傾向が生じ、少なすぎる場合には、熱可塑性樹脂と配合したときにマトリックス樹脂である該熱可塑性樹脂との相溶性がわるくなり、やはり耐衝撃性が低下する傾向が生じる。

前記グラフト重合は、通常の乳化重合法を用いることにより行なうことができ、ラジカル重合開始剤、要すれば用いられる連鎖移動剤、さらには要すれば添加される乳化剤は、前記アクリル系ゴムラテックスまたは共役ジエン系ゴムラテックスで使用され得るものでよく、使用量の制限も同じ制限が適用され得る。

重合後のグラフト共重合体粒子はラテックスからポリマーを分離して使用してもよく、ラテックスのまま使用してもよい。ポリマーを分離する方法としては、通常の方法、たとえばラテックスに塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウムなどの金属塩、塩酸、硫酸、リン酸、酢酸などの無機酸および有機酸を添加することによりラテックスを凝固、分離、水洗、脱水、乾燥する方法があげられる。また、スプレー乾燥法も使用できる。

このようにして得られたグラフト共重合体粒子（ポリマーを分離したものまたはラテックスのままのもの）は、各種の熱可塑性樹脂に配合され、耐衝撃性が改善された熱可塑性樹脂組成物が得られる。

前記熱可塑性樹脂の具体例としては、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンーアクリロニトリルーNーフェニルマレイミド共重合体、 α ーメチルスチレンーアクリロニトリル共重合体、ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチルースチレン共重合体、ポリカーボネート、ポリアミド、ポ

リエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル樹脂、ABS樹脂、AAS樹脂、AES樹脂、ポリフェニレンエーテルーポリスチレン複合樹脂などがあげられる。

熱可塑性樹脂100部に対するグラフト共重合体粒子の添加量は1～150部であり、好ましくは5～120部が物性バランスの点から好ましい。前記添加量が少なすぎる場合には、熱可塑性樹脂の耐衝撃性が充分向上せず、多すぎる場合には、熱可塑性樹脂の剛性や表面硬度などの特性を維持することが難しくなる。

前記ラテックスからポリマーが分離されたグラフト共重合体粒子と熱可塑性樹脂との混合は、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダーなどで混合したのち、ロール、押出機、ニーダーなどで熔融混練することにより行なうことができる。

このとき、通常使用される配合剤、たとえば可塑剤、安定剤、滑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、難燃剤、顔料、ガラス繊維、充填剤、高分子加工助剤、高分子滑剤などを配合することができる。

前記熱可塑性樹脂が乳化重合法で製造される場合には、該熱可塑性樹脂のラテックスとグラフト共重合体粒子のラテックスとをいずれもラテックスの状態でブレンドしたのち、共凝固させることにより熱可塑性樹脂組成物を得ることも可能である。

得られた熱可塑性樹脂組成物の成形法としては、通常の熱可塑性樹脂組成物の成形に用いられる成形法、たとえば、射出成形法、押出成形法、ブロー成形法、カレンダー成形法などを適用することができる。

得られた成形品は従来の耐衝撃性改質剤を使用したものに比べて、耐衝撃性、耐候性、加工性、熱変色性、成形外観にすぐれたものになる。

つぎに本発明を実施例にもとづき具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

なお、以下の実施例および比較例における評価は、つぎの方法にしたがって行なった。

[ラテックスの固形分濃度（加熱乾燥残分）および重合転化率]

反応後のラテックスのサンプルを120℃の熱風乾燥器で1時間乾燥して固形分濃度（加熱乾燥残分）を求めて、重合転化率を（固形量／仕込み単量体量）×100（％）で算出した。

[溶剤不溶分量（ゲル含有量）]

ラテックスを50℃で75時間乾燥させ、そののち、室温で減圧乾燥を8時間して測定用試料を得た。試料を室温でトルエンに24時間浸漬し、12000rpmで60分間遠心分離し、試料中のトルエン不溶分の重量分率を算定した。

[平均粒子径]

測定装置としてパシフィック・サイエンティフィック（PACIFIC SCIENTIFIC）社製のNICOMP MODEL 370粒子径アナライザーを用いて、動的光散乱法により体積平均粒子径を測定した。

[重量平均分子量]

サイズ排除クロマトグラフィー（SEC）で、溶離液にTHFを用いてポリスチレン換算重量平均分子量を測定した。

[アイゾット衝撃強度]

A S T M D - 2 5 6 に準じて、 -30°C 、 0°C および 23°C でノッチつき1/4インチバーを用いて測定した。

[落錘衝撃強度]

射出成形によって作製した $150\text{mm} \times 100\text{mm} \times 2\text{mm}$ の板状成形体について、 -30°C および 23°C の半数破壊エネルギー（落錘重量 \times 高さ）を測定した（ $\text{kg} \cdot \text{m}$ ）。

[射出成形加工性]

（株）ファナック（F A N U C）製のF A S 1 0 0 B 射出成形機を用い、シリンダー温度 250°C 、射出圧力 $1350\text{kgf}/\text{cm}^2$ にて射出成形することにより、厚さ 3mm のスパイラル形状金型内における樹脂の流動長を測定した。

[耐熱性（H D T）]

A S T M D - 6 4 8 に準じ、 $18.6\text{kg}/\text{cm}^2$ 荷重の熱変形温度（H D T）（ $^{\circ}\text{C}$ ）を測定した。

[初期色調]

日本電色工業（株）製のシグマ（ Σ ）80色差計を用いて色差（ ΔE ）を測定した。

[熱変色性]

佐竹化学機械工業（株）製の熱風循環恒温乾燥器を用いて 200°C で30分保持し、保持前と保持後の熱による変色度を色差（ ΔE ）で評価した。

製造例 1

[シリコーンゴムラテックス（A - 1）の製造]

純水

200部

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム

(S D B S)

1 . 5 部

からなる水溶液に、

オクタメチルシクロテトラシロキサン (D 4)

2 0 部

メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン

(M P r D M S)

0 . 4 部

テトラエトキシシラン (T E O S)

0 . 2 部

からなる混合液を加えて、ホモミキサーにより 1 0 0 0 0 r p m で 5 分間攪拌してエマルジョンを調製した。このエマルジョンを攪拌機、還流冷却器、チッ素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた 5 口フラスコに一括して仕込んだ。系を攪拌しながら、チッ素気流下で 9 0 ° C に約 4 0 分かけて昇温後、ドデシルベンゼンスルホン酸 (D B S A) を 2 . 0 部添加し、9 0 ° C で 3 時間反応させ、シードとなるシリコーンゴムラテックスを製造した。このときの重合転化率は 8 4 % であった。また、ラテックス中のシリコーンゴム粒子の体積平均粒子径は 4 0 n m であった。ラテックスの p H は 1 . 3 であった。

別途、以下の成分からなる混合物をホモミキサーにより 1 0 0 0 0 r p m で 5 分間攪拌してシリコーンゴム原料含有エマルジョンを調製した。

純水

7 0 部

S D B S

0 . 5 部

D 4

8 0 部

M P r D M S

1 . 6 部

T E O S

0 . 8 部

シードのシリコーンゴムラテックスを攪拌しながら、

その系に調製したシリコーン原料含有エマルジョンを一括追加して4時間攪拌を続けた後、25℃に冷却して20時間放置後、水酸化ナトリウムでpHを8.9にして重合を終了させ、シリコーンゴムラテックス(A-1)を得た。シリコーンゴム原料の重合転化率は87%であった。得られたラテックスは、固形分濃度25%、平均粒子径80nm、ゲル含有量85%であった。

製造例2

[シリコーンゴムラテックス(A-2)の製造]

製造例1において、用いるシリコーンゴム原料からTEOSを除き、かつMP r D M Sのかわりにγ-メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン(D S M A)を用いたほかは製造例1と同様にして重合を行ない、シリコーンゴムラテックス(A-2)を得た。得られたラテックスは固形分濃度25%、平均粒子径85nm、ポリスチレン換算重量平均分子量は25万であった。

製造例3

[シリコーンゴムラテックス(A-3)の製造]

攪拌機、還流冷却器、チッ素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた5口フラスコに製造例2で得られたシリコーンゴムラテックス(A-2)100部(固形分)を一括して仕込んだ。つぎに系を攪拌しながらチッ素気流下で60℃に昇温し、60℃到達後、ラジカル重合開始剤であるt-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート0.2部を仕込み、攪拌を10分続けたのち、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート(S F S)0.2部、エチレンジアミン4酢酸2ナトリウム(E D T A)

0.01部および硫酸第一鉄0.0025部を仕込み、2時間攪拌して架橋反応を終了させ、シリコーンゴムラテックス(A-3)を得た。得られたラテックスは固形分濃度25%、平均粒子径85nm、ゲル含有量90%であった。

製造例4

[シリコーンゴムラテックス(A-4)：シリコーンゴムとアクリルゴムとからなる複合ゴムラテックスの製造]

攪拌機、還流冷却器、チッ素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた5口フラスコに

| | |
|-------|---------|
| 純水 | 160部 |
| SDBS | 1.5部 |
| SFS | 0.4部 |
| EDTA | 0.01部 |
| 硫酸第一鉄 | 0.0025部 |

を一括して仕込んだ。

つぎに系を攪拌しながらチッ素気流下で40℃に昇温し、40℃到達後、

| | |
|------------------|-------|
| アクリル酸ブチル(BA) | 30部 |
| メタクリル酸アリル(ALMA) | 0.3部 |
| γ-メタクリロイルオキシプロピル | |
| トリメトキシシラン(TSMA) | 0.6部 |
| クメンハイドロパーオキサイド | |
| (CHP) | 0.02部 |

からなる単量体混合物の15%を一括で仕込み、1時間攪拌し、その後残りの単量体混合物を連続的に1時間かけて滴下し、滴下終了後1時間攪拌を続け、重合を終了させ、アクリルゴムラテックスを得た。転化率は99%

であった。得られたラテックスは、固形分濃度 17 %、平均粒子径 60 nm、ゲル含有量 99 % であった。

別に

| | |
|---------|------|
| 純水 | 100部 |
| S D B S | 0.1部 |
| D 4 | 70部 |
| T E O S | 1.8部 |

からなるシリコーンゴム原料含有混合物をホモミキサーで 10000 rpm で 10 分間攪拌して、エマルジョンを調製した。

前記のアクリルゴムラテックスの系を 85 °C に約 40 分かけて昇温後、D B S A 1.5 部を添加し、ついで前記シリコーンゴム原料含有混合物エマルジョンを 3 時間かけて滴下した。そののち、85 °C で 1 時間攪拌を続けたのち、25 °C に冷却して 2.0 時間保持した。ついで、系の pH を水酸化ナトリウムで 9.5 に調整し、重合を終了させ、シリコーンゴムとアクリルゴムからなる複合ゴムラテックス（シリコーンゴムラテックス（A-4））を得た。シリコーンゴム原料の重合転化率は 84 % であった。得られたラテックスは固形分濃度 26 % で、平均粒子径 81 nm、ゲル含有量 89 % であった。

製造例 5

[ポリアクリル酸ブチルゴムラテックス（B-1）の製造]

攪拌機、還流冷却器、チッ素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた 5 口フラスコに

| | |
|-----------|------|
| 純水 | 200部 |
| ロジン酸ナトリウム | 1.5部 |
| S F S | 0.4部 |

E D T A 0 . 0 1 部

硫酸第一鉄 0 . 0 0 2 5 部

を一括して仕込んだ。

系を攪拌しながらチッ素気流下に 40℃まで昇温させ、
40℃到達後、

B A 1 0 0 部

A I M A 1 部

C H P 0 . 1 部

からなる混合物を連続的に6時間かけて滴下した。滴下
終了後、40℃で1時間攪拌を続けて重合を終了させた。
重合転化率は97%であった。得られたラテックスは、
pH 8.2、固形分濃度32%、平均粒子径80nm、
ゲル含有量99%であった。

製造例 6

[ポリブタジエンゴムラテックス (B-2) の製造]

オートクレープに

純水 2 0 0 部

過硫酸カリウム (KPS) 0 . 2 部

t-ドデシルメルカプタン (t-DM) 0 . 2 部

を仕込んだ。オートクレープ内の空気を真空ポンプで除
いたのち、

オレイン酸ナトリウム 1 部

ロジン酸ナトリウム 2 部

ブタジエン 1 0 0 部

を仕込んだ。

系の温度を60℃まで昇温させ、重合を開始させた。
重合を12時間で終了させた。重合転化率は96%であ
った。得られたゴムラテックスは、pH 8.6、固形分

濃度 3 2 %、平均粒子径 7 0 n m、ゲル含有量 8 5 % であった。

製造例 7

[酸基含有共重合体ラテックス (S) の製造]

攪拌機、還流冷却器、チッ素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた 5 口フラスコに

| | |
|-------------------|---------------|
| 純水 | 2 0 0 部 |
| ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム | 0 . 6 部 |
| S F S | 0 . 4 部 |
| E D T A | 0 . 0 1 部 |
| 硫酸第一鉄 | 0 . 0 0 2 5 部 |

を一括して仕込んだ。

系を攪拌しながらチッ素気流下に 6 5 ℃まで昇温した。

6 5 ℃に到達後、

| | |
|---------------------|-----------|
| メタクリル酸ブチル (B M A) | 5 部 |
| B A | 2 0 部 |
| t - D M | 0 . 1 部 |
| C H P | 0 . 0 5 部 |

からなる 1 段目単量体混合物を連続的に滴下した。滴下終了後、

| | |
|------------------|-----------|
| B M A | 6 0 部 |
| メタクリル酸 (M A A) | 1 5 部 |
| t - D M | 0 . 2 部 |
| C H P | 0 . 1 5 部 |

からなる 2 段目単量体混合物を連続的に滴下した。1 段目および 2 段目単量体混合物は、連続的に均等に 5 時間かけて滴下した。滴下開始から 2 時間後にジオクチルスルホコハク酸ナトリウム 0 . 6 部を添加した。滴下終了

後、65℃で1時間攪拌を続けて重合を終了させ、酸基含有共重合体ラテックス(S)を得た。重合転化率は98%であった。得られたラテックスは、固形分濃度33%、ゲル含有量0%、平均粒子径100nmであった。

製造例8～10

〔芳香族ビニル系樹脂(T-1)～(T-3)の製造〕

攪拌機、還流冷却器、チッ素吹込口、単量体追加口および温度計を備えた5口フラスコに、純水250部、乳化剤であるジオクチルスルホコハク酸ナトリウム1.0部、SFS0.5部、EDTA0.01部、硫酸第一鉄0.0025部を仕込み、系を攪拌しながらチッ素気流下に60℃まで昇温させた。60℃到達後、表1に示される1段目単量体混合物を一括で添加したのち、2段目単量体混合物を連続的に6時間滴下した。またジオクチルスルホコハク酸ナトリウムを滴下1時間目に0.5部、3時間目に0.5部追加した。滴下終了後、60℃で1時間攪拌を続けることによって芳香族ビニル系樹脂(T-1)～(T-3)のラテックスを得た。重合転化率、固形分濃度を表1に示す。

なお、表1中の略号は、以下のことを示す。

AN : アクリロニトリル

ST : スチレン

α S : α -メチルスチレン

PMI : N-フェニルマレイミド

表 1

| 芳香族ビニル系樹脂の組成 (部) | 製造例 8 | 製造例 9 | 製造例 10 |
|------------------|-------|-------|--------|
| 1 段目単量体混合物 | | | |
| AN | 25 | — | 17 |
| ST | 75 | — | 63 |
| α S | — | 75 | — |
| PMI | — | — | 20 |
| t-DM | 0.3 | 0.2 | 0.2 |
| CHP | 0.2 | — | 0.3 |
| 2 段目単量体混合物 | | | |
| AN | — | 25 | — |
| α S | — | — | — |
| t-DM | — | 0.2 | — |
| CHP | — | 0.3 | — |
| 重合転化率 (%) | 99 | 95 | 98 |
| 固形分濃度 (%) | 29 | 28 | 29 |
| 略号 | T-1 | T-2 | T-3 |

実施例 1

(1) シリコーンゴムラテックスとアクリルゴムラテックスとの混合ラテックスからの共肥大化ゴムを含むグラフト共重合体粒子 (I) の製造

シリコーンゴムラテックス (A-1) 20 部 (固形分) とアクリルゴムラテックス (B-1) 80 部 (固形分) とを混合し、15 分攪拌したのち、60℃に昇温した。60℃に到達後、系に水酸化ナトリウムを添加して pH を 10 に調整し、つづいて酸基含有共重合体ラテックス

(S) を 3.5 部 (固形分) 添加した。攪拌を 45 分続けて凝集共肥大化を終了させた。得られた共肥大化ゴム粒子の粒子径は 310 nm であった。

攪拌機、還流冷却器、チッ素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた 5 口フラスコに

| | |
|--------------|----------|
| 純水 | 240 部 |
| 共肥大化ゴム (固形分) | 60 部 |
| オレイン酸ナトリウム | 0.3 部 |
| SFS | 0.2 部 |
| EDTA | 0.01 部 |
| 硫酸第一鉄 | 0.0025 部 |

を一括して仕込んだ。

系を攪拌しながらチッ素気流下に 65℃ まで昇温した。

65℃ 到達後、

| | |
|---------------|-------|
| スチレン (ST) | 30 部 |
| アクリロニトリル (AN) | 10 部 |
| CHP | 0.1 部 |

からなる混合物を 3 時間かけて連続的に滴下した。滴下終了後、65℃ で 1 時間攪拌を続けて重合を終了させ、グラフト共重合体粒子 (I) のラテックスを得た。重合転化率は 97% であった。得られたラテックスは、固形分濃度 29%、平均粒子径 350 nm、ゲル含有量 90% であった。

(2) 共肥大化ゴム系 AN-ST 樹脂の製造および物性評価

得られたグラフト共重合体粒子 (I) のラテックスを製造例 8 で得られた AN-ST 共重合体 (T-1) のラテックスとを共肥大化ゴム量が固形分換算で 20% にな

るように混合して、共肥大化ゴム系 A N - S T 樹脂のラテックスを得た。ついで、塩化カルシウム 2 部を加えて凝固させ、凝固スラリーを脱水乾燥して共肥大化ゴム系 A N - S T 樹脂粉体を得た。

ついで、得られた共肥大化ゴム系 A N - S T 樹脂粉末 1 0 0 部に対して、フェノール系安定剤（旭電化工業（株）製、A O - 2 0 ） 0 . 2 部およびエチレンビスステアリルアマイド 0 . 5 部を配合し、単軸押出機（田端機械（株）製、H W - 4 0 - 2 8 ）で熔融混練し、ペレットを製造した。このペレットを、（株）ファナック（F A N U C ）製の F A S 1 0 0 B 射出成形機を用いてシリンダー温度 2 4 0 ° C に設定してアイゾット試験片、板状成形体を作製した。アイゾット衝撃強度、落錘衝撃強度ならびに板状成形体の目視観察による成形外観の評価を行なった。また、ペレットを用いて射出成形加工性を評価した。結果を表 2 に示す。

比較例 1

実施例 1 と比較するためにアクリルゴム系 A N - S T 樹脂の製造と物性評価を行なった。

攪拌機、還流冷却器、チッ素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた 5 口フラスコに

| | |
|-----------|---------------|
| 純水 | 2 0 0 部 |
| ロジン酸ナトリウム | 0 . 0 8 部 |
| S F S | 0 . 4 部 |
| E D T A | 0 . 0 1 部 |
| 硫酸第一鉄 | 0 . 0 0 2 5 部 |

を一括して仕込んだ。

系を攪拌しながらチッ素気流下に 4 0 ° C まで昇温させ、

40℃到達後、

| | |
|---------|---------|
| B A | 1 0 0 部 |
| A 1 M A | 1 部 |
| C H P | 0 . 1 部 |

からなる混合物の10%を一括して仕込み、1時間攪拌後、残りの混合物を連続的に6時間かけて滴下した。なお、ロジン酸ナトリウムを重合開始から1時間後に0.1部追加し、3時間後さらに0.1部追加し、滴下終了後、ロジン酸ナトリウムを0.1部追加し、1時間攪拌を続けて重合を終了させた。重合転化率は99%であった。得られたラテックスは、固形分濃度30%、平均粒子径は290nm、ゲル含有量は98%であった。

得られたアクリルゴムラテックスを、実施例1の共肥大化ゴムラテックスのかわりに用いたほかは実施例1と同様にしてグラフト共重合体粒子(I')のラテックスを調製し、そのラテックスを用いてAN-ST樹脂組成物(アクリルゴム系AN-ST樹脂)を製造して、実施例1と同様に物性評価をした。結果を表2に示す。

比較例2

実施例1と比較するためにシリコンゴム系AN-ST樹脂の製造と物性評価を行なった。

シリコンゴム原料として

| | |
|-------------|---------|
| 純水 | 2 0 0 部 |
| S D B S | 1 部 |
| D B S A | 1 部 |
| D 4 | 1 0 0 部 |
| M P r D M S | 2 部 |
| T E O S | 1 部 |

からなる混合液をホモミキサーで10000rpmで5分間攪拌したのち、圧力300kgf/cm²に設定した高圧ホモジナイザーに2回通してエマルジョンを調製した。得られたエマルジョンを攪拌機、還流冷却器、チッ素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた5口フラスコに一括で仕込んだ。系を約50分かけて90℃に昇温したのち、5時間攪拌した。そののち、25℃に冷却して20時間保持し、水酸化ナトリウム水溶液でpHを8.3に調整して重合を完結させ、シリコーンゴムラテックスを得た。重合転化率は88.0%であった。得られたラテックスは、固形分濃度30%、平均粒子径280nm、ゲル含有量85%であった。

得られたシリコーンゴムラテックスを、実施例1の共肥大化ゴムラテックスのかわりに用いたほかは実施例1と同様にしてグラフト共重合体粒子(Ⅱ')のラテックスを調製し、そのラテックスを用いて、AN-ST樹脂組成物(シリコーンゴム系AN-ST樹脂)を製造して、実施例1と同様に物性評価をした。結果を表2に示す。

比較例3

実施例1と比較するためにシリコーン・アクリル複合ゴム系AN-ST樹脂の製造と物性評価を行なった。なお、シリコーン・アクリル複合ゴムは、特開平4-100812号公報記載の方法に従った。

攪拌機、還流冷却器、チッ素吹込口、単量体追加口、温度計を備えた5口フラスコに

純水

240部

比較例2で得たシリコーンゴム(固形分)

20部

を一括して仕込んだ。

つぎに、系を攪拌しながらチッ素気流下で40℃まで昇温させ、40℃到達後、

| | |
|---------|-------|
| B A | 80部 |
| A I M A | 0.8部 |
| C H P | 0.07部 |

からなる混合液を一括で追加して、追加後30分攪拌したのち、純水5部、S F S O . 2部、硫酸第一鉄0.0025部、E D T A 0.01部からなる水溶液を一括で添加して重合を開始した。2時間攪拌を続けて重合を終了させ、シリコーン・アクリル複合ゴムラテックスを得た。重合転化率は98%であった。得られたラテックスは、固形分濃度30%、平均粒子径330nm、ゲル含有量96%であった。

得られたシリコーン・アクリル複合ゴムラテックスを、実施例1の共肥大化ゴムラテックスのかわりに用いた場合は実施例1と同様にしてグラフト共重合体粒子(Ⅲ')のラテックスを調製し、そのラテックスを用いて、AN-S T樹脂組成物(シリコーン・アクリル複合ゴム系AN-S T樹脂)を製造して、実施例1と同様に物性評価をした。結果を表2に示す。

比較例4

実施例1と比較するために、アクリルゴム系AN-S T樹脂とシリコーンゴム系AN-S T樹脂とのブレンド樹脂の製造と物性評価を行なった。

比較例1で得られたアクリルゴム系AN-S T樹脂のラテックスと比較例2で得られたシリコーンゴム系AN-S T樹脂のラテックスとをアクリルゴム/シリコーンゴム比率が80/20になるように混合し、得られた混

合ラテックスを実施例 1 と同様に凝固、脱水、乾燥してブレンド樹脂を製造した。ブレンド樹脂を実施例 1 と同様に物性評価をした。結果を表 2 に示す。

なお、表 2 中の成形外観の評価は、落錘衝撃試験で使用する平板状成形体を用いて目視観察により行ない、表面状態が良好な場合を○、表面に黒すじ模様がある場合を×で示した。

表 2

| | アイゾット 衝撃強度 (kg・cm/cm) | | 落錘衝撃強度 (kg・m) | | 射出成形 加工性 (mm) | 成形外観 |
|----------|-----------------------------|------|------------------|------|---------------------|------|
| | 23℃ | -30℃ | 23℃ | -30℃ | | |
| 実施例 1 | 19 | 8 | 6.2 | 2.3 | 710 | ○ |
| 比較例 1 | 8 | 2 | 4.8 | 1.7 | 590 | ○ |
| 2 | 12 | 7 | 3.1 | 2.0 | 650 | × |
| 3 | 12 | 6 | 5.2 | 1.9 | 660 | ○ |
| 4 | 10 | 3 | 5.0 | 1.9 | 610 | × |

表 2 から明らかなように、本発明の共肥大化ゴム系グラフト共重合体粒子を用いた A N - S T 樹脂組成物は、アクリルゴム系、シリコンゴム系、従来のシリコン・アクリル複合ゴム系の樹脂組成物、ブレンド系樹脂に比べて、耐衝撃性、加工性、成形外観にすぐれることがわかる。

実施例 2 ～ 5 および比較例 5

(1) シリコーンゴムラテックスとアクリルゴムラテックスとの混合ラテックスからの共肥大化ゴムを含むグラフト共重合体粒子(Ⅱ)～(Ⅴ)および(Ⅳ')の製造
実施例2～5として、実施例1におけるシリコーンゴムラテックスおよびアクリルゴムラテックスの種類および量を表3に示すように変更したほかは実施例1と同様にして、共肥大化ゴムおよび共肥大化ゴムを含むグラフト共重合体粒子(Ⅱ)～(Ⅴ)のラテックスを製造した。

比較例5として、表3に示すようにアクリルゴムラテックスのみを用いたほかは、実施例1と同様にして肥大ゴムおよび肥大ゴムを含むグラフト共重合体粒子(Ⅳ')のラテックスを製造した。

得られた共肥大化ゴム粒子および肥大ゴム粒子の平均粒子径、グラフト重合の重合転化率、グラフト共重合体粒子のラテックスの固形分濃度を表3に示す。

表 3

| | シリコーン ゴムラテックス | | アクリル系ゴム ラテックス | | 共肥大化ゴム 平均粒子径 (nm) | グラフト 重合転化率 (%) | グラフト 共重合体平均 粒子径 (nm) | 固形分 濃度 (%) | 略号 |
|-----|------------------|---------|------------------|---------|-------------------------|----------------------|----------------------------|------------------|-----|
| | 種類 | 部 (固形分) | 種類 | 部 (固形分) | | | | | |
| 実施例 | | | | | | | | | |
| 2 | (A-2) | 10 | (B-1) | 90 | 320 | 99 | 385 | 29 | II |
| 3 | (A-1) | 30 | (B-1) | 70 | 300 | 98 | 370 | 29 | III |
| 4 | (A-3) | 30 | (B-1) | 70 | 300 | 98 | 365 | 29 | IV |
| 5 | (A-1) | 40 | (B-1) | 60 | 280 | 99 | 340 | 29 | V |
| 比較例 | | | | | | | | | |
| 5 | - | - | (B-1) | 100 | 320 l) | 98 | 380 | 29 | IV' |

1) 肥大ゴム

(2) AN-S T樹脂組成物の製造と物性評価

得られたグラフト共重合体(Ⅱ)～(Ⅴ)および(Ⅳ')のラテックスを用いてそれぞれ実施例1と同様にしてAN-S T樹脂組成物を製造して、アイゾット衝撃強度、加工性、成形外観の評価を実施例1と同様に行なった。結果を表4に示す。

表 4

| | グラフト 共重合体粒子 | アイゾット 衝撃強度 (kg・cm/cm) | | 射出成形 加工性 (mm) | 成形外観 |
|-----|----------------|-----------------------------|------|---------------------|------|
| | | 23℃ | -30℃ | | |
| 実施例 | | | | | |
| 2 | Ⅱ | 16 | 6 | 700 | ○ |
| 3 | Ⅲ | 18 | 8 | 720 | ○ |
| 4 | Ⅳ | 20 | 10 | 720 | ○ |
| 5 | Ⅴ | 17 | 7 | 710 | ○ |
| 比較例 | | | | | |
| 5 | Ⅳ' | 9 | 2 | 610 | ○ |

表4の結果から明らかなように、アクリルゴム粒子のみの肥大ゴムからなるグラフト共重合体粒子を用いた場合に比べて、シリコーンゴム粒子とアクリルゴム粒子との共肥大化ゴムからなるグラフト共重合体粒子を用いた場合の方が、高い耐衝撃性および良好な加工性を示すことがわかる。また、共肥大化ゴムのアクリルゴムとシリコーンゴムの比率を変えても耐衝撃性、加工性、成形外観はすぐれることがわかる。

実施例 6 ～ 8 および 比較例 6

(1) シリコーンゴムラテックスとブタジエンゴムラテックスとの混合ラテックスからの共肥大化ゴムを含むグラフト共重合体粒子 (VI) ～ (VIII) および (V') の製造

実施例 6 ～ 8 として、実施例 1 におけるアクリルゴムラテックス (B-1) をブタジエンゴムラテックス (B-2) にかえて、また、シリコーンゴムラテックスおよびブタジエンゴムラテックスの種類および量を表 5 に示すように変更したほかは実施例 1 と同様にして、共肥大化ゴムを含むグラフト共重合体粒子 (VI) ～ (VIII) のラテックスを製造した。

比較例 6 として、表 5 に示すようにブタジエンゴムラテックスのみを用いたほかは、実施例 1 と同様にして肥大ゴムおよび肥大ゴムを含むグラフト共重合体粒子 (V') のラテックスを製造した。

得られた共肥大化ゴム粒子および肥大ゴム粒子の平均粒子径、グラフト重合の重合転化率、グラフト共重合体粒子のラテックスの固形分濃度、平均粒子径を表 5 に示す。

表 5

| | シリコーン ゴムラテックス | | ブタジエン系ゴム ラテックス | | 共肥大化ゴム 平均粒子径 (nm) | グラフト 重合転化率 (%) | グラフト 共重合体平均 粒子径 (nm) | 固形分 濃度 (%) | 略号 |
|-----|------------------|---------|-------------------|---------|-------------------------|----------------------|----------------------------|------------------|------|
| | 種類 | 部 (固形分) | 種類 | 部 (固形分) | | | | | |
| 実施例 | | | | | | | | | |
| 6 | (A-1) | 15 | (B-2) | 85 | 330 | 99 | 395 | 29 | VI |
| 7 | (A-4) | 25 | (B-2) | 75 | 310 | 98 | 370 | 29 | VII |
| 8 | (A-2) | 30 | (B-2) | 70 | 300 | 98 | 360 | 29 | VIII |
| 比較例 | | | | | | | | | |
| 6 | - | - | (B-2) | 100 | 340 | 98 | 400 | 29 | V' |

(2) AN-S T樹脂組成物の製造と物性評価

得られたグラフト共重合体 (VI) ~ (VIII) および (V') のラテックスを用いてそれぞれ実施例 1 と同様にして AN-S T樹脂組成物を製造して、アイゾット衝撃強度、落錘衝撃強度の評価を実施例 1 と同様に行なった。結果を表 6 に示す。

表 6

| | アイゾット衝撃強度 (kg・cm/cm) | | 落錘衝撃強度 23℃ (kg・m) |
|-----|-------------------------|------|-------------------------|
| | 23℃ | -30℃ | |
| 実施例 | | | |
| 6 | 32 | 12 | 5.5 |
| 7 | 30 | 14 | 5.2 |
| 8 | 33 | 14 | 5.3 |
| 比較例 | | | |
| 6 | 26 | 9 | 4.4 |

表 6 の結果から明らかなように、ブタジエンゴム粒子のみの肥大ゴムからなるグラフト共重合体粒子を用いた場合に比べて、シリコーンゴム粒子とブタジエンゴム粒子との共肥大化ゴムからなるグラフト共重合体粒子を用いた場合の方が、高い耐衝撃性を示すことがわかる。また、共肥大化ゴムのシリコーンゴムとブタジエンゴムとの比率を変えても耐衝撃性にすぐれることがわかる。

実施例 9 ~ 10 および比較例 7 ~ 8

実施例 9 ~ 10 として、実施例 1 で得られた共肥大化

ゴムをはじめ、表 7 に示す成分を用いて共肥大化ゴム系グラフト共重合体粒子 (IX) ~ (X) のラテックスを製造した。なお、チッ素気流下、重合温度 60℃ で、追加成分は 4 時間かけて滴下した。滴下終了後、1 時間攪拌を続けて重合を終了させた。また、比較例 7 ~ 8 として、比較例 3 で得られたシリコーン・アクリル複合ゴムに対しても同様のグラフト重合を行ない、シリコーン・アクリル複合ゴム系グラフト共重合体粒子 (VI') ~ (VII') のラテックスを得た。

表 7

| 成 分 | 実施例 9 | 実施例 10 | 比較例 7 | 比較例 8 |
|---|--------|--------|--------|--------|
| 初期仕込み量 (部) | | | | |
| 純水 | 280 | 280 | 280 | 280 |
| 実施例 1 でえられた共肥 大化ゴム (固形分) | 70 | 50 | — | — |
| 比較例 3 でえられたシリ コーン・アクリル複合 ゴム (固形分) | — | — | 70 | 50 |
| オレイン酸ナトリウム | 1 | 1 | 1 | 1 |
| S F S | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| E D T A | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| 硫酸第一鉄 | 0.0025 | 0.0025 | 0.0025 | 0.0025 |
| 追加分分量 (部) | | | | |
| S T | 21 | 35 | 21 | 35 |
| A N | 9 | 15 | 9 | 15 |
| t - D M | — | 0.2 | — | 0.2 |
| C H P | 0.3 | 0.1 | 0.3 | 0.1 |
| 重合転化率 (%) | 98 | 99 | 99 | 97 |
| 平均粒子径 (nm) | 350 | 390 | 370 | 410 |
| 略号 | IX | X | VI' | VII' |

得られたラテックスと、製造例 9 ～ 10 で得られた芳香族ビニル系樹脂 (T-2) ～ (T-3) のラテックスとを表 8 に示す組み合わせでゴム量が 20 % になるように混合したのち、塩化カルシウム 2 部を加えて凝固させてスラリーを得た。得られたスラリーを脱水乾燥し、熱可塑性樹脂組成物の粉末を得た。

ついで、得られた熱可塑性樹脂組成物粉体 100 部に対して、フェノール系安定剤（旭電化工業（株）製、AO-20）0.2 部およびエチレンビスステアリルアマイド 0.5 部を配合し、単軸押出機（田端機械（株）製、HW-40-28）で熔融混練し、ペレットを製造した。このペレットを、（株）ファナック（FANUC）製の FAS100B 射出成形機を用いてシリンダー温度 260℃ に設定して板状成形体を作製した。落錘衝撃強度、耐熱性（HDT）の評価を行なった。また、ペレットを用いて射出成形加工性を評価した。結果を表 8 に示

表 8

| | グラフト 共重合体 粒子 | 芳香族 ビニル系 樹脂 | 落錘衝撃 強度 23℃ (kg・m) | HDT (℃) | 射出成形 加工性 (mm) |
|-----|--------------------|-------------------|--------------------------|------------|---------------------|
| 実施例 | | | | | |
| 9 | IX | T-2 | 4.4 | 115 | 480 |
| 10 | X | T-3 | 4.1 | 115 | 580 |
| 比較例 | | | | | |
| 7 | VI' | T-2 | 4.1 | 115 | 440 |
| 8 | VII' | T-3 | 3.9 | 114 | 550 |

表 8 から明らかなように、本発明の熱可塑性樹脂組成物は耐衝撃性、加工性にすぐれるとともに、耐熱性もバランスよく兼ね備えていることがわかる。

実施例 11

(1) 共肥大化ゴム系グラフト共重合体粒子 (XI) の製造
攪拌機、還流冷却器、チッ素吹込口、単量体追加口、

温度計を備えた 5 口フラスコに

| | |
|------------------------|---------------|
| 純水 | 2 2 0 部 |
| 実施例 1 で得られた共肥大化ゴム(固形分) | 8 0 部 |
| ロジン酸ナトリウム | 0 . 2 部 |
| S F S | 0 . 2 部 |
| E D T A | 0 . 0 1 部 |
| 硫酸第一鉄 | 0 . 0 0 2 5 部 |

を一括して仕込んだ。

つづいて、系を攪拌しながらチッ素気流下に 4 5 °C ま
で昇温させ、4 5 °C 到達後、

| | |
|---------------------------------|-----------|
| メタクリル酸メチル (M M A) | 2 0 部 |
| t - ブチルヒドロパーオキシド (t - B H) | 0 . 0 8 部 |

からなる混合物を 2 時間かけて連続的に滴下した。滴下
終了後、4 5 °C で 1 時間攪拌を続けて重合を終了させ、
共肥大化ゴム系グラフト共重合体粒子 (X I) のラテック
スを得た。重合転化率は 9 7 % であった。得られたラテ
ックスは、固形分濃度 3 1 % 、平均粒子径 3 3 0 n m 、
ゲル含有量 9 3 % であった。

つぎに、得られたラテックスに塩化カルシウム 2 部を
加えて凝固させたのち、凝固スラリーを脱水乾燥して共
肥大化ゴム系グラフト共重合体粒子 (X I) からなる粉末
を得た。

(2) 塩化ビニル樹脂組成物の製造と物性評価

| | |
|------------------|---------|
| 塩化ビニル樹脂 | 1 0 0 部 |
| グラフト共重合体粒子 (X I) | 1 0 部 |
| スズ系安定剤 | 2 . 5 部 |
| 滑剤 | 0 . 5 部 |

充填剤

3. 0 部

高分子加工助剤

2 部

の配合物を 180℃ に調節した熱ロールで 5 分間混練したのち、190℃ で 15 分圧縮成形することにより試験片を作製した。なお、塩化ビニル樹脂は鐘淵化学工業（株）製のカネビニール S1008、スズ系安定剤は日東化成（株）製の N-2000E、滑剤はヘキスト（Hoechst）社製のヘキストワックス E（Hoechst-Wachs E）、充填剤は堺化学（株）製の R-650、高分子加工助剤は鐘淵化学工業（株）製のカネエース PA-20 を用いた。

得られた試験片を用いて、アイゾット衝撃強度を 23℃ および 0℃ で測定した。また、サンシャインウェザーオーメーターで 1000 時間暴露した試験片についても同様に測定を行なった。また、試験片の成形直後の色調（初期色調）および熱変色性も評価した。結果を表 9 に示す。

比較例 9

比較例 3 で得られたシリコーン・アクリル複合ゴムを用いたほかは実施例 11 と同様にしてグラフト重合して、グラフト共重合体粒子（Ⅷ'）からなる粉末を製造した。また、グラフト共重合体粒子（XI）からなる粉末のかわりにグラフト共重合体粒子（Ⅷ'）からなる粉末を用いたほかは実施例 11 の（2）と同様にして塩化ビニル樹脂組成物を製造し、試験片を作製した。

得られた試験片を用いて、実施例 11 と同様にアイゾット衝撃強度、初期色調、熱変色性の評価を行なった。結果を表 9 に示す。

なお、表 9 中の初期色調は、実施例 11 の (2) の配合からグラフト共重合体粒子 (XI) を除いた配合で作製されたアイゾット試験片の色調を基準にして、色差で評価した。

表 9

| | アイゾット衝撃強度 (kg・cm/cm) | | | 初期色調 (ΔE) | 熱変色性 (ΔE) |
|-----------|-------------------------|----|-----|------------------------|------------------------|
| | 成形直後 | | 暴露後 | | |
| | 23℃ | 0℃ | 23℃ | | |
| 実施例 11 | 122 | 11 | 112 | 3 | 23 |
| 比較例 9 | 115 | 9 | 104 | 6 | 35 |

表 9 に示された結果から、本発明の共肥大化ゴム系グラフト共重合体粒子を塩化ビニル樹脂の耐衝撃性改質剤として用いた場合、従来法によって得られたシリコーン・アクリル複合ゴム系グラフト共重合体粒子を用いた場合と比べて耐衝撃性、耐候性、初期色調および熱変色性にすぐれることがわかる。

実施例 12～14 および比較例 10～12

実施例 12～14 および比較例 10～12 として、実施例 11 および比較例 9 における塩化ビニル樹脂組成物中のグラフト共重合体粒子の配合量を表 10 に示すようにそれぞれ変更して、試験片の作製およびアイゾット衝撃試験を実施例 11 と同様に行なった。結果を表 10 に示す。

表 10

| | グラフト共重合体粒子 | | アイゾット衝撃強度 (kg・cm/cm) | |
|-----|------------|--------|-------------------------|----|
| | 種類 | 配合量(部) | 23℃ | 0℃ |
| 実施例 | | | | |
| 12 | XI | 5 | 10 | 5 |
| 13 | XI | 7 | 15 | 7 |
| 14 | XI | 15 | 178 | 98 |
| 比較例 | | | | |
| 10 | VIII' | 5 | 9 | 4 |
| 11 | VIII' | 7 | 12 | 6 |
| 12 | VIII' | 15 | 167 | 92 |

表10に示された結果から、本発明の共肥大化ゴム系グラフト共重合体粒子を含む組成物は塩化ビニル樹脂への配合割合を変えても、従来法によって得られたシリコーン・アクリル複合ゴム系グラフト共重合体粒子を含む組成物と比べて耐衝撃性にすぐれることがわかる。

実施例15～18

(1) シリコーンゴムラテックスとアクリルゴムラテックスとの混合ラテックスからの共肥大化ゴムを含むグラフト共重合体粒子(XII)～(XV)の製造

実施例15～18として、実施例1におけるシリコーンゴムラテックスおよびアクリルゴムラテックスの種類および量を表11に示すように変更したほかは実施例1と同様にして共肥大化ゴムを製造した。得られた共肥大化ゴムを用いて実施例11と同様にしてグラフト共重合

体粒子 (XII) ~ (XV) からなるそれぞれの粉末を得た。
得られた共肥大化ゴム粒子およびグラフト共重合体粒子
の平均粒子径、グラフト重合の重合転化率を表 1 1 に示
す。

表 11

| | シリコン ゴムラテックス | | アクリル系ゴム ラテックス | | 共肥大化ゴム 平均粒子径 (nm) | グラフト 重合転化率 (%) | グラフト 共重合体平均 粒子径 (nm) | 固形分 濃度 (%) | 略号 |
|-----|-----------------|---------|------------------|---------|-------------------------|----------------------|----------------------------|------------------|------|
| | 種類 | 部 (固形分) | 種類 | 部 (固形分) | | | | | |
| 実施例 | | | | | | | | | |
| 15 | (A-2) | 8 | (B-1) | 92 | 330 | 99 | 360 | 29 | XII |
| 16 | (A-1) | 12 | (B-1) | 88 | 320 | 99 | 340 | 29 | XIII |
| 17 | (A-3) | 25 | (B-1) | 75 | 310 | 99 | 340 | 29 | XIV |
| 18 | (A-3) | 50 | (B-1) | 50 | 260 | 99 | 280 | 29 | XV |
| 比較例 | | | | | | | | | |
| 13 | - | - | (B-1) | 100 | 320 | 99 | 340 | 29 | IX' |

(2) 塩化ビニル樹脂組成物の製造および物性評価

実施例 11 において、共肥大化ゴム系グラフト共重合体 (XI) の粉末のかわりに共肥大化ゴム系グラフト共重合体粒子 (XII) ~ (XV) の粉末を用いたほかは実施例 11 と同様にして塩化ビニル樹脂組成物の調製および試験片の作製を行ない、アイゾット衝撃強度を測定した。結果を表 12 に示す。

比較例 13

実施例 15 のシリコーンゴムラテックス (A-2) のかわりに、製造例 7 で得られたアクリルゴムラテックス (B-1) を用いたほかは、実施例 15 と同様にしてアクリルゴム粒子のみからなる肥大ゴム (平均粒子径 320 nm) を製造した。この肥大ゴムを用いて、実施例 15 と同様にグラフト重合して、グラフト共重合体粒子 (IX') からなる粉末を製造した。また、グラフト共重合体粒子 (X) からなる粉末のかわりにグラフト共重合体粒子 (IX') からなる粉末を用いたほかは実施例 11 と同じ配合、同じ手段で試験片を作製し、アイゾット衝撃強度を測定した。結果を表 12 に示す。

表 12

| | グラフト 共重合体粒子 | アイゾット衝撃強度 (kg・cm/cm) | |
|-----|----------------|-------------------------|----|
| | | 23℃ | 0℃ |
| 実施例 | | | |
| 15 | XII | 115 | 10 |
| 16 | XIII | 135 | 12 |
| 17 | XIV | 125 | 12 |
| 18 | XV | 120 | 14 |
| 比較例 | | | |
| 13 | IX' | 35 | 6 |

表 12 に示された結果から、共肥大化ゴム系グラフト共重合体粒子における共肥大化ゴム中のシリコーンゴムの割合が異なっても高い耐衝撃性を示すことがわかる。また、アクリルゴム粒子のみからなる肥大ゴムを用いても高い耐衝撃性は得られないことがわかる。

実施例 19 および 比較例 14

実施例 19 として、実施例 1 で得られた共肥大化ゴムをはじめ、以下の成分を用いて共肥大化ゴム系グラフト共重合体粒子 (XVI) の粉末を製造した。なお、重合温度は 60℃ で、チッ素気流下で追加成分を 3 時間かけて滴下し、滴下終了後、さらに 1 時間攪拌を続けて重合を終了させた。またラテックスからの粉末の回収は、実施例 11 と同様にした。重合転化率は 98% であり、平均粒子径は 370 nm であった。

初期仕込み成分

| | |
|--------------------------|---------|
| 純水 | 240部 |
| 実施例1で得られた共肥大化ゴム (固形分) | 6.0部 |
| オレイン酸ナトリウム | 0.5部 |
| S F S | 0.2部 |
| E D T A | 0.01部 |
| 硫酸第一鉄 | 0.0025部 |

追加分

| | |
|---------|------|
| S T | 27部 |
| A N | 11部 |
| メタクリル酸 | 2部 |
| t - D M | 0.4部 |
| C H P | 0.1部 |

比較例14として、比較例3で得られたシリコーン・アクリル複合ゴムを用いたほかは前記と同様にしてグラフト共重合体粒子(X')の粉末を製造した。

得られたグラフト共重合体粒子の粉末を、表13に示す熱可塑性樹脂100部に対して表13に示す割合で配合し、さらにフェノール系安定剤(旭電化工業(株)製、AO-20)0.2部およびエチレンビスステアリルアマイド0.5部を配合し、単軸押出機(田端機械(株)製、HW-40-28)で熔融混練し、ペレットを製造した。このペレットを(株)ファナック(FANUC)製のFAS100B射出成形機を用いてシリンダー温度260℃に設定してアイゾット試験片を作製した。アイゾット衝撃強度の評価を行なった。結果を表13に示す。

実施例 20 ～ 21 および 比較例 15 ～ 16

実施例 20 ～ 21 として、実施例 11 で得られたグラフト共重合体粒子 (XI) の粉末を、また実施例 20 ～ 21 のそれぞれに対する比較例 15 ～ 16 として、比較例 9 で得られたグラフト共重合体粒子 (Ⅷ') の粉末を用い、実施例 19 と同様にしてアイゾット試験片を作製して、アイゾット衝撃強度の評価を行なった。結果を表 13 に示す。

なお、表 13 の熱可塑性樹脂の略号は以下に示すとおりである。

PA : ポリアミド

PBT : ポリブチレンテレフタレート

PC : ポリカーボネート

表 13

| | グラフト共重合体粒子 | | 熱可塑性 樹脂 | アイゾット衝撃強度 23℃ (kg・cm/cm) |
|--------|------------|--------|------------|--------------------------------|
| | 種類 | 配合量(部) | | |
| 実施例 19 | XVI | 30 | PA | 22 |
| 比較例 14 | X' | 30 | | 18 |
| 実施例 20 | XI | 15 | PBT | 20 |
| 比較例 15 | VIII' | 15 | | 18 |
| 実施例 21 | XI | 5 | PC | 80 |
| 比較例 16 | VIII' | 5 | | 76 |

表 13 に示された結果から、本発明の共肥大化ゴム系グラフト共重合体粒子をエンジニアリング熱可塑性樹脂の耐衝撃性改質剤として用いた場合(実施例 19 ～ 21)

、従来の方法で得られたシリコーン・アクリル複合ゴム系グラフト共重合体粒子を用いた場合（比較例 14 ～ 16）と比べて高い耐衝撃性改善効果が発現されることがわかる。

産業上の利用の可能性

本発明によれば、シリコーンゴムラテックスとアクリル系ゴムラテックスおよび（または）共役ジエン系ゴムラテックスとを凝集共肥大化させて得られる共肥大化ゴムを用いて熱可塑性樹脂の改質剤であるグラフト共重合体粒子を得ることができる。該グラフト共重合体粒子と熱可塑性樹脂とからなる熱可塑性樹脂組成物は耐衝撃性、耐候性、加工性、熱変色性、成形外観にすぐれたものである。

請 求 の 範 囲

1. (A) シリコーンゴムラテックスと (B) アクリル系ゴムラテックスおよび (または) 共役ジエン系ゴムラテックスとを、シリコーン含有量が全ゴム成分中の 1～90 重量% になるように混合させて得られた混合ラテックスを凝集共肥大化させることにより得られた共肥大化ゴムにビニル系単量体がグラフト重合してなるグラフト共重合体粒子。
2. 共肥大化ゴムが、混合ラテックス 100 重量部 (固形分) に対して、不飽和酸単量体 1～30 重量%、(メタ) アクリル酸エステル単量体 35～99 重量%、およびこれらと共重合可能な他の単量体 0～35 重量% を共重合させて調製した酸基含有共重合体ラテックス 0.1～15 重量部 (固形分) を添加して凝集共肥大させて得られたものである請求の範囲第 1 項記載のグラフト共重合体粒子。
3. シリコーンゴムラテックス (A) が、シリコーンゴムラテックスおよびシリコーンゴムとアクリル系ゴムとからなる複合ゴムラテックスの少なくとも 1 種のラテックスである請求の範囲第 1 項記載のグラフト共重合体粒子。
4. ビニル系単量体が、芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体、ハロゲン化ビニル単量体、(メタ) アクリル酸および (メタ) アクリル酸エステル単量体よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の単量体である請求の範囲第 1 項、第 2 項または第 3 項記載のグラフト共重合体粒子。

5. 請求の範囲第1項、第2項、第3項または第4項記載のグラフト共重合体粒子1～150重量部と熱可塑性樹脂100重量部とからなる熱可塑性樹脂組成物。
6. 前記熱可塑性樹脂が、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンーアクリロニトリルーN-フェニルマレイミド共重合体、 α -メチルスチレンーアクリロニトリル共重合体、ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチルースチレン共重合体、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリエステル、ABS樹脂、AAS樹脂、AES樹脂およびポリフェニレンエーテルーポリスチレン複合樹脂よりなる群から選ばれた少なくとも1種の樹脂である請求の範囲第5項記載の熱可塑性樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/03304

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ C08F291/02, C08L51/04, C08L101/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C08F291/02, C08L51/04, C08L101/00-101/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X | JP, 5-25227, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 2 February, 1993 (02. 02. 93), Claims ; Par. Nos. [0009] to [0034] (Family: none) | 1-6 |
| A | JP, 9-217006, A (Kaneca Corp.), 19 August, 1997 (19. 08. 97), Claims (Family: none). | 1-6 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

| | |
|---|--|
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | "&" document member of the same patent family |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

Date of the actual completion of the international search
15 October, 1998 (15. 10. 98)

Date of mailing of the international search report
27 October, 1998 (27. 10. 98)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP98/03304

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸.

C08F291/02, C08L51/04, C08L101/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸.

C08F291/02, C08L51/04, C08L101/00-101/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリ* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|----------------|---|------------------|
| X | JP, 5-25227, A (三菱レイヨン株式会社), 2. 2月. 1993 (02. 02. 93), 特許請求の範囲, [0009] - [0034] (ファミリーなし) | 1-6 |
| A | JP, 9-217006, A (鐘淵化学工業株式会社), 19. 8月. 1997 (19. 08. 97), 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-6 |

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリ

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15. 10. 98

国際調査報告の発送日

27.10.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中田 とし子

4 J

9553

電話番号 03-3581-1101 内線 3458